

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-107124
(43)Date of publication of application : 22.04.1997

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

H01L 21/205

(21)Application number : 07-261477
(22)Date of filing : 09.10.1995

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
(72)Inventor : IECHIKA YASUSHI
TAKADA TOMOYUKI
ONO YOSHINOBU

(54) METHOD FOR MANUFACTURING III-V COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a III-VI compound semiconductor having an improved uniformity for a light emitting device with improved productivity.

SOLUTION: In a method for manufacturing a III-V compound semiconductor with a multilayer structure by the organic metal vapor growth method, a light emitting layer which is expressed by a general expression $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ (where, $x+y+z=1$, $0<x\leq 1$, $0\leq y<1$, $0\leq z<1$) is sandwiched by two layers with a larger band gap than the light emitting layer. The two layers are expressed by the same or different general expressions $\text{In}_u\text{Ga}_v\text{Al}_w\text{N}$ (where, $u+v+w=1$, $0\leq u\leq 1$, $0\leq v\leq 1$, $0\leq w\leq 1$), the layer thickness of the light emitting layer is equal to or more than 5\AA and equal to or less than 500\AA , and the light emitting layer is manufactured under a pressure of at least 0.001 atmospheric pressure or more and 0.5 atmospheric pressure or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.02.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-04795

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 20.03.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-107124

(43)公開日 平成9年(1997)4月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00 21/205			H 0 1 L 33/00 21/205	C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平7-261477	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成7年(1995)10月9日	(72)発明者	家近 泰 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(72)発明者	高田 朋幸 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(72)発明者	小野 善伸 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(74)代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 3-5族化合物半導体の製造方法

(57)【要約】

【課題】発光素子用の均一性に優れた3-5族化合物半導体を生産性高く製造する方法を提供する。

【解決手段】有機金属気相成長法による積層構造を有する3-5族化合物半導体の製造方法において、該積層構造として、一般式 $In_xGa_yAl_zN$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x\leq 1$ 、 $0\leq y<1$ 、 $0\leq z<1$ ）で表される発光層が、該発光層よりバンドギャップの大きな2つの層により挟まれて配置されてなるものであり、該2つの層がそれぞれ同一又は異なる一般式 $In_uGa_vAl_wN$ （ただし、 $u+v+w=1$ 、 $0\leq u\leq 1$ 、 $0\leq v\leq 1$ 、 $0\leq w\leq 1$ ）で表されるものであり、該発光層の層厚が5Å以上500Å以下であり、かつ少なくとも該発光層を0.001気圧以上0.5気圧以下の圧力下で製造することを特徴とする発光素子用3-5族化合物半導体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機金属気相成長法による積層構造を有する3-5族化合物半導体の製造方法において、該積層構造として、一般式 $In_xGa_yAl_zN$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x\leq 1$ 、 $0\leq y<1$ 、 $0\leq z<1$ ）で表される発光層が、該発光層よりバンドギャップの大きな2つの層により挟まれて配置されてなるものであり、該2つの層がそれぞれ同一又は異なる一般式 $In_uGa_vAl_wN$ （ただし、 $u+v+w=1$ 、 $0\leq u\leq 1$ 、 $0\leq v\leq 1$ 、 $0\leq w\leq 1$ ）で表されるものであり、該発光層の層厚が5Å以上500Å以下であり、かつ少なくとも該発光層を0.001気圧以上0.5気圧以下の圧力下で製造することを特徴とする発光素子用3-5族化合物半導体の製造方法。

【請求項2】発光層が、500℃以上850℃以下の温度で成長され、かつ発光層の成長速度 R （Å/分）が、

$$\text{【数1】 } 5/(y+z) \leq R \leq 250/(y+z)$$

を満たす範囲内で成長されることを特徴とする請求項1記載の発光素子用3-5族化合物半導体の製造方法。

【請求項3】発光層に含まれるSi、Ge、Cd、Zn及びMgの各元素の濃度が、いずれも 10^{19}cm^{-3} 以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の発光素子用3-5族化合物半導体の製造方法。

【請求項4】2つの層が、それぞれ同一又は異なる一般式 Ga_aAl_bN （ただし、 $a+b=1$ 、 $0\leq a\leq 1$ 、 $0\leq b\leq 1$ ）で表されることを特徴とする請求項1、2又は3記載の発光素子用3-5族化合物半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は発光素子用3-5族化合物半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、紫外、青、緑色領域の発光ダイオード（以下、LEDと記すことがある。）又は紫外、青、緑色領域のレーザダイオード等の発光素子の材料として、一般式 $In_xGa_yAl_zN$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x\leq 1$ 、 $0\leq y<1$ 、 $0\leq z<1$ ）で表される3-5族化合物半導体が知られている。とくに、発光層が該化合物半導体からなり、該発光層がこれよりバンドギャップの大きい2つの同一又は異なる一般式 $In_uGa_vAl_wN$ （ただし、 $u+v+w=1$ 、 $0\leq u\leq 1$ 、 $0\leq v\leq 1$ 、 $0\leq w\leq 1$ ）で表される3-5族化合物半導体からなる層により接して挟まれている構造のものは、いわゆるダブルヘテロ構造と呼ばれるもので、高効率の発光素子として重要である。

【0003】該3-5族化合物半導体の製造方法としては、分子線エビタキシー（以下、MBEと記すことがある。）法、有機金属気相成長（以下、MOVPEと記すことがある。）法、ハイドライド気相成長（以下、HV

PEと記すことがある。）法などが挙げられる。中でもMOVPE法は一般にMBE法やHVPE法に比べて大面積で均一な層形成を行なうことができるため重要である。

【0004】また、GaAs、InP等の化合物半導体のMOVPE法では、成長圧力を下げることで成長したエビタキシャル膜のウエファ面内の均一性を向上でき、さらに多数枚を一度に成長する場合にはウエファ間での均一性も向上できることが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光素子用の均一性に優れた3-5族化合物半導体を生産性高く製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、該3-5族化合物半導体の成長条件について種々検討の結果、該化合物半導体の成長時の圧力及び層厚を特定の範囲内にすることで、該化合物半導体の結晶性を損なうことなく高品質で均一な薄膜が得られることを見だし、本発明に至った。

【0007】即ち、本発明は（1）有機金属気相成長法による積層構造を有する3-5族化合物半導体の製造方法において、該積層構造として、一般式 $In_xGa_yAl_zN$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0<x\leq 1$ 、 $0\leq y<1$ 、 $0\leq z<1$ ）で表される発光層が、該発光層よりバンドギャップの大きな2つの層により挟まれて配置されてなるものであり、該2つの層がそれぞれ同一又は異なる一般式 $In_uGa_vAl_wN$ （ただし、 $u+v+w=1$ 、 $0\leq u\leq 1$ 、 $0\leq v\leq 1$ 、 $0\leq w\leq 1$ ）で表されるものであり、該発光層の層厚が5Å以上500Å以下であり、かつ少なくとも該発光層を0.001気圧以上0.5気圧以下の圧力下で製造することを特徴とする発光素子用3-5族化合物半導体の製造方法に係るものである。また、本発明は（2）発光層が、500℃以上850℃以下の温度で成長され、かつ発光層の成長速度 R （Å/分）が、

$$\text{【数2】 } 5/(y+z) \leq R \leq 250/(y+z)$$

を満たす範囲内で成長される（1）記載の発光素子用3-5族化合物半導体の製造方法に係るものである。

【0008】また、本発明は（3）発光層に含まれるSi、Ge、Cd、Zn及びMgの各元素の濃度が、いずれも 10^{19}cm^{-3} 以下である（1）又は（2）記載の発光素子用3-5族化合物半導体の製造方法に係るものである。更に、本発明は（4）2つの層が、それぞれ同一又は異なる一般式 Ga_aAl_bN （ただし、 $a+b=1$ 、 $0\leq a\leq 1$ 、 $0\leq b\leq 1$ ）で表されることを特徴とする請求項1、2又は3記載の発光素子用3-5族化合物半導体の製造方法に係るものである。次に、本発明を詳細に説明する。

【0009】

【発明の実施の形態】一般に該3-5族化合物半導体の結晶成長用基板としては、サファイア、ZnO、GaAs、Si、SiC、NdGaO₃、(NGO)、MgAl₂O₃、(マグネシアスピネル)等が用いられる。とくにサファイアは透明であり、また大面積の高品質の結晶が得られるため重要である。

【0010】MOVPE法の場合、以下のような原料を用いることができる。即ち、3族原料としては、トリメチルガリウム[(CH₃)₃Ga、以下TMGと記すことがある。]、トリエチルガリウム[(C₂H₅)₃Ga、以下TEGと記すことがある。]等の一般式R₁R₂R₃Ga(ここでR₁、R₂、R₃は低級アルキル基を示す。)で表されるトリアルキルガリウム；トリメチルアルミニウム[(CH₃)₃Al]、トリエチルアルミニウム[(C₂H₅)₃Al、以下TEAと記すことがある。]、トリイソブチルアルミニウム[(i-C₄H₉)₃Al]等の一般式R₁R₂R₃Al(ここでR₁、R₂、R₃は前記の定義と同じである。)で表されるトリアルキルアルミニウム；トリメチルアミンアラン[(CH₃)₃N:AlH₂]；トリメチルインジウム[(CH₃)₃In、以下TMIと記すことがある。]、トリエチルインジウム[(C₂H₅)₃In]等の一般式R₁R₂R₃In(ここでR₁、R₂、R₃は前記の定義と同じである。)で表されるトリアルキルインジウム等が挙げられる。これらは単独で又は混合して用いられる。

【0011】次に、5族原料としては、アンモニア、ヒドラジン、メチルヒドラジン、1、1-ジメチルヒドラジン、1、2-ジメチルヒドラジン、t-ブチルアミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。これらは単独で又は混合して用いられる。これらの原料のうち、アンモニアとヒドラジンは分子中に炭素原子を含まないため、半導体中への炭素の汚染が少なく好適である。

【0012】該3-5族化合物半導体のp型ドーパントとしては、2族元素が好ましい。具体的にはMg、Zn、Cd、Hg、Beが挙げられるが、このなかでは低抵抗のp型のものがつくりやすいMgが好ましい。Mgドーパントの原料としては、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスn-プロピルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスi-プロピルシクロペンタジエニルマグネシウム等の一般式(RC₃H₇)₂Mg(ただし、Rは水素又は炭素数1以上4以下のアルキル基を示す。)で表される有機金属化合物が適当な蒸気圧を有するために好適である。

【0013】該3-5族化合物半導体のn型ドーパントとしては、4族元素と6族元素が好ましい。具体的にはSi、Ge、Oが挙げられるが、この中では低抵抗のn型がつくりやすく、原料純度の高いものが得られるSi

が好ましい。Siドーパントの原料としては、シラン(SiH₄)、ジシラン(Si₂H₆)などが好適である。

【0014】次に、本発明の3-5族化合物半導体の製造方法について更に詳細に説明する。本発明の3-5族化合物半導体の製造方法において、該3-5族化合物半導体は積層構造を有し、該積層構造として、一般式In_xGa_yAl_zN(ただし、x+y+z=1、0<x≤1、0≤y<1、0≤z<1)で表される発光層が、該発光層よりバンドギャップの大きな2つの層により挟まれて配置されてなるものである。更に、該2つの層が、それぞれ同一又は異なる一般式In_uGa_vAl_wN(ただし、u+v+w=1、0≤u≤1、0≤v≤1、0≤w≤1)で表されるものである。

【0015】更に、該発光層の層厚は5Å以上500Å以下である。更に好ましい層厚の範囲は5Å以上100Å以下であり、特に好ましくは5Å以上90Å以下である。層厚が5Åより小さいと発光層として充分に機能しないので好ましくなく、層厚が500Åを超えると低い温度で成長した場合、結晶性が低下するので好ましくない。また、発光層の層厚を小さくすることで、電荷を高密度に発光層に閉じ込めることができるため、発光効率を向上させることができる。なお、5Å以上500Å以下程度の層厚に関しては、次のようにして求める。まず、発光層を成長させようとする条件と成長時間以外は同一の条件で更に長い時間成長させて得られた厚い発光層の層厚(例えば2000Å)を2次イオン質量分析法により測定し、該層厚を該成長時間で除して該条件における成長速度を求める。次に、5Å以上500Å以下の所定の層厚の発光層を成長させるには、該所定の層厚を該成長速度で除して成長時間を求め、前記の発光層を成長させようとする条件で該成長時間だけ成長させることにより、所定の層厚の発光層を得る。

【0016】とくに本発明でいう該2つの層として、Inを含まないそれぞれ同一又は異なる一般式Ga_aAl_bN(ただし、a+b=1、0≤a≤1、0≤b≤1)で表されるものが結晶性が高いので好ましい。発光層即ち活性層に接する層に電気伝導性を持たせるためには該2つの層に不純物のドーピングを行ない、n型半導体層とp型半導体層とをそれぞれ形成する。該ドーピングにより、該2つの層の結晶性が低下し、その結果発光効率の低下を起すことがある。このような場合には、活性層とドーピングを行なう層の間に本発明でいう該2つの層として不純物濃度の低い層を設けることで、発光効率を向上させることができる。また、発光層でのInNの混晶比が高い場合、熱的な安定性が充分でなく、結晶成長中、又は半導体プロセスで劣化を起す場合がある。このような発光層の劣化を防止する目的のために発光層の次に成長する層、即ち本発明でいう該2つの層の1つに保護機能を持たせることができる。該層(以下、保護層

ということがある。)に十分な保護機能をもたせるためには、該保護層のInNの混晶比は10%以下、AlNの混晶比は5%以上が好ましい。更に好ましくはInN混晶比が5%以下、AlN混晶比が10%以上である。また、該保護層に十分な保護機能を持たせるためには、該保護層の層厚は10Å以上1μm以下が好ましく、更に好ましくは、50Å以上5000Å以下である。該保護層の層厚が10Åより小さいと十分な効果が得られない場合があるので好ましくない。また、1μmより大きい場合には発光効率が減少する場合があるので好ましくない。

【0017】本発明においては、少なくとも該発光層の成長時の圧力としては0.001気圧以上0.5気圧以下であり、更に好ましい成長時の圧力の範囲は0.01気圧以上0.4気圧以下である。該成長圧力が0.5気圧より大きい場合には、3-5族化合物半導体として十分な均一性を得ることができないので好ましくない。また、該成長圧力を0.001気圧より小さくすると、本発明の効果が顕著でなくなり、更に該化合物半導体の結晶性が充分でなくなる場合があるので好ましくない。

【0018】本発明において、キャリアガスとしては、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム等のガスを単独で又は混合して用いることができる。ただし、水素をキャリアガス中に含む場合、高いInN混晶比の該化合物半導体を成長すると十分な結晶性が得られない場合がある。このような場合には、キャリアガス中の水素分圧を低くすることが好ましく、具体的には、キャリアガス中の水素の分圧を、0.1気圧以下にすることが好ましい。ここで、一般式In_xGa_yAl_zN(ただし、x+y+z=1、0<x≤1、0≤y<1、0≤z<1)で表される3-5族化合物半導体において、xの値を指して、InN混晶比がxであると記すことがある。y、zの値についても、同様にしてそれぞれGa₂N混晶比、AlN混晶比の表現で記すことがある。これらのキャリアガスは、適宜使い分けることができる。動粘度係数が大きく対流を起こしにくいという点では、水素とヘリウムが挙げられる。ただし、ヘリウムは他のガスに比べて高価であり、また水素を用いた場合には、前述のように該化合物半導体の結晶性が充分でない場合がある。窒素及びアルゴンと比較的安価であるため、大量にキャリアガスを使用する場合には好適に用いることができる。

【0019】該化合物半導体を成長する際、Inの取り込み効率はGa又はAlに比べてかなり小さいため、目標とするInN混晶比に比べてIn原料は一般に過剰に加える必要がある。成長圧力を下げるに従い、Inの取り込み効率は更に下がる傾向がある。一方、成長温度を下げるに従い、Inの取り込み効率が上がる傾向がある。したがって、該化合物半導体中のInN混晶比を制御するためには、原料供給比、成長圧力及び成長温度を、原料供給能力、結晶性等の点を考慮しながら決定す

ることができる。

【0020】本発明において、化合物半導体の成長温度の好ましい範囲は、500℃以上850℃以下である。該成長温度が500℃より低い場合には、成長した層の結晶性が充分でない場合があるので好ましくない。850℃より高い場合には、In混晶比の制御が困難な場合があるので好ましくない。本発明において、発光層の成長速度の好ましい範囲は、成長速度R(Å/分)が、

$$【数3】 5/(y+z) \leq R \leq 250/(y+z)$$

で表される範囲である。成長速度がこの範囲より大きい場合、得られる発光層の結晶性が充分でない場合がある、即ち、発光素子を形成した場合、充分な発光特性を示さない場合があるので好ましくない。また、成長速度がこの範囲より小さい場合、成長に時間がかかりすぎ実用的でないのであまり好ましくない。ここで、該成長速度に関しては、次のようにして求める。まず、発光層を成長させようとする条件と成長時間以外は同一の条件で更に長い時間成長させて得られた厚い発光層の層厚(例えば2000Å)を2次イオン質量分析法により測定し、該層厚を該成長時間で除して該条件における成長速度を求める。これをもって、前記の成長時間以外は同一の条件で5Å以上500Å以下の発光層を成長させたときの成長速度とする。

【0021】本発明において用いる化合物半導体の成長装置としては、通常の公知の成長装置を用いることができる。具体例を図1、図2及び図3に示す。図1は基板をサセプタ上に水平に配置し、上方から原料ガスを供給するものである。図2は、基板をサセプタ上に水平に配置し、側方から原料ガスを供給し、上方から原料ガスを基板に押しつけるガスを供給するものである。図3は、サセプタ上に基板を斜に配置し、側方から原料ガスを供給するものである。図1、図2及び図3の例において、原料ガスが供給される方向は厳密に上又は水平方向からである必要はなく、基板上に充分な量の原料ガスが到達するものであればよい。同様に、図1、図2においても基板の配置の方向は厳密に水平である必要はない。

【0022】図1、図2及び図3の例では、基板又はサセプタは周囲よりも温度が高いため、原料及びキャリアガスが加熱されて対流を起こす場合がある。反応炉内に対流がある場合、原料ガスの反応炉内の滞留時間が長くなり、急峻な層構造が作製されにくくなる傾向がある。このような場合、基板を下向きに配置することで対流を抑制することができる場合がある。具体的には、図1、図2及び図3の構造の上下を逆転させた構造が挙げられる。

【0023】図1、図2及び図3の例は、基板を1枚処理する装置の例であるが、このほか、多数枚を一度に処理できる反応炉として、基板を平面上に多数枚配置する構造のもの、又はバレル型とよばれる多角錐状サセプタの側面に基板を配置する構造のものなどを用いることが

できる。とくに、多数枚を一度に成長する装置においては、該化合物半導体の成長により生じたサセブタ上への堆積物が、次の成長において良好な成長を阻害する場合がある。このような場合には、成長前に塩化水素ガス等を用いて反応炉をクリーニングすることで良好な成長を行なうことができる。図1、図2及び図3の例では、原料ガスは1本の供給管から供給されているが、原料同士が反応炉に到達する前に反応し、良質な結晶成長を妨げる場合がある。このような場合には、該反応を起こす原料を別々の配管で反応炉まで導き、反応炉直前、又は反

10 応炉内で混合することが好ましい。
 【0024】次に、本発明により得られた化合物半導体を用いた発光素子について説明する。図4に該化合物半導体を用いた発光素子の例を示す。発光層5に接する、層4と層6に互いに異なる伝導性を持たせることで、ダブルヘテロ構造の発光素子となる。成長の容易さから、発光層を成長する直前又は更にそれより前に成長された層、即ち発光層の下側に位置する層をn型とするのが一般的である。また、発光層の成長後、成長中断を行なうことで、均一性に優れた発光効率の高い発光素子の半導

20 体基板を製造できる。
 【0025】図4は単一の層を発光層とした例であるが、発光層として機能する層は複数の層からなる層であってもよい。具体的に複数の層からなる層が発光層として機能する例としては、2つ以上の発光層がこれよりバンドギャップの大きい層と積層されている構造が挙げられる。

【0026】発光層がAlを含む場合、酸素等の不純物を取り込みやすいので、発光層として用いると、発光効率が下がる場合がある。このような場合には、発光層と

30 してはAlを含まない一般式 In_xGa_yN （ただし、 $x+y=1$ 、 $0<x\leq 1$ 、 $0\leq y<1$ ）で表されるものを利用することができる。
 【0027】発光層に不純物をドーピングすることで、発光層のバンドギャップとは異なる波長で発光させることができる。これは不純物からの発光であるため、不純物発光とよばれる。不純物発光の場合、発光波長は発光層の3族元素の組成と不純物元素により決まる。この場合、発光層のInN混晶比は5%以上が好ましい。InN混晶比が5%より小さい場合、発光する光はほとんど紫外線であり、十分な明るさを感じることができないのであまり好ましくない。In混晶比を増やすにつれて発光波長が長くなり、発光波長を紫から青、緑へと調整できる。

【0028】不純物発光に適した不純物としては、2族元素が好ましい。2族元素のなかでは、Mg、Zn、Cdをドーピングした場合、発光効率が高いので好適である。とくにZnが好ましい。これらの元素の濃度は、 $10^{18}\sim 10^{22}\text{cm}^{-3}$ が好ましい。発光層はこれらの2族元素とともにSi又はGeを同時にドーピングしてもよい。S

i、Geの好ましい濃度範囲は $10^{18}\sim 10^{22}\text{cm}^{-3}$ である。

【0029】不純物発光の場合、一般に発光スペクトルがブロードになり、また注入電荷量が増すにつれて発光スペクトルがシフトする場合がある。このため、高い色純度が要求される場合や狭い波長範囲に発光パワーを集中させることが必要な場合、バンド端発光を利用する方が有利である。バンド端発光による発光素子を実現するためには、発光層に含まれる不純物の量を低く抑えなければならない。具体的には、Si、Ge、Mg、Cd及びZnの各元素について、いずれもその濃度が 10^{19}cm^{-3} 以下が好ましく、更に好ましくは 10^{18}cm^{-3} 以下である。

【0030】バンド端発光の場合、発光色は発光層の3族元素の組成で決まる。可視部で発光させる場合、InN混晶比は10%以上が好ましい。InN混晶比が10%より小さい場合、発光する光はほとんど紫外線であり、十分な明るさを感じることができないので好ましくない。InN混晶比が増えるにつれて発光波長が長くなるので、発光波長を紫から青、緑へと調整できる。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

MOVPE法により図5に示す構造の3-5族化合物半導体を作製し、フォトルミネッセンス（以下、PLと記すことがある。）により発光状態の面内分布を測定した。用いた成長装置は、図1に示した構造のものである。サファイア基板7として25mm×25mmのサファイアC面を鏡面研磨したものを有機洗浄して用いた。成長は低温成長バッファ層としてGaNを用いる2段階成長法を用いた。1/8気圧で厚みが約300Åのバッファ層8、約2.5μmのGaN層9を水素をキャリアガスとして成長した。

【0032】次に基板温度を750℃、キャリアガスを窒素とし、キャリアガス、TEG、TMI及びアンモニアをそれぞれ4slm、0.04sccm、0.6sccm、4slm供給して、発光層であるIn_{0.9}Ga_{0.1}N層5を70秒間成長した。成長中断工程として窒素とアンモニアだけを供給する状態を5分間保持した後、さらに同じ温度にてTEG、TEA及びアンモニアをそれぞれ0.032sccm、0.008sccm、4slm供給して、Ga_{0.9}Al_{0.1}N層10を10分間成長した。ただしslm及びsccmとは気体の流量の単位で1slmは1分当たり、標準状態で1リットルの体積を占める重量の気体が流れていることを示し、1000sccmは1slmに相当する。

【0033】なおこの層5と層10の層厚に関しては、同一の条件でより長い時間成長した層の厚さから求めた

成長速度がそれぞれ43Å/分、30Å/分であるので、上記成長時間から求められる層厚はそれぞれ50Å、300Åと計算できる。以上により作製した3-5族化合物半導体試料を、He-Cdレーザの325nmの発光を励起光源として、室温でのPL測定を行ったところ、周辺5mmを除く基板面内の全面で、ピーク波長が5000Å付近の強い発光が認められた。図6に典型的なPLスペクトルを示す。

【0034】実施例2

1気圧、水素キャリア中で厚みが約300Åのバッファ層8、約2.5μmのGa_{0.5}N層9を成長した。次に反応炉圧力を0.5気圧、基板温度を785℃、キャリアガスを窒素とし、In_{0.5}、Ga_{0.5}、N層5を50Å成長した。成長中断として窒素とアンモニアだけを供給する状態を5分間保持した後、さらに同じ温度にてGa_{0.5}、Al_{0.5}、N層10を300Å成長した。以上により作製し*

*た3-5族化合物半導体試料を、実施例1と同様にして、室温でのPL測定を行ったところ、周辺5mmを除く基板面内の全面で、実施例1と同様の強い発光が認められた。

【0035】実施例3

実施例2と同様にして、図5に示す構造の化合物半導体を、層5と層10を1/8気圧、成長温度を785℃、750℃、725℃、700℃の各温度で成長した4つの試料を作製した。ただし、各試料について、層5と層10の原料供給量は実施例1と同じにした。いずれの試料も実施例2と同様に、強いPLを示した。表1に各温度で成長した試料のPLスペクトルのピーク波長を示す。

【0036】

【表1】

発光層の成長温度 (℃)	700	725	750	785
PLスペクトルのピーク波長 (nm)	5150	5200	4600	4150

表1から分かるように、成長温度を下げるにしたがい、PLピーク波長が長くなっており、成長温度の低下に伴い、層5におけるInの濃度が増加していることが分かる。また、層5と層10を700℃で成長した試料について、窒素及びアンモニアを等量含む雰囲気中1/8気圧で、1100℃10分間熱処理したが、PLスペクトルは、熱処理の前後で変化しなかった。

【0037】比較例1

1気圧、785℃で層5と10を成長したことを除いては実施例2と同様にして図5の構造の化合物半導体を作製した。実施例1と同様にしてPLスペクトルを測定したところ、中心部では実施例2と同様に強い発光が認められたが、発光の強い部分は中心部から半径5mmの範囲に限られ、これより外側では、発光波長が次第に短くなり、基板の周辺から5mmの部分ではPLスペクトルのピーク波長は4400Åであった。

【0038】実施例4

成長速度を225Å/分としてIn_{0.5}、Ga_{0.5}、Nを50Å成長したことを除いては実施例1と同様にして、図5に示す構造の試料を作製した。実施例1と同様にしてPLスペクトルを評価したところ、強い青色発光が観察された。得られたPLスペクトルを図7に示す。

【0039】比較例2

成長速度が325Å/分のIn_{0.5}、Ga_{0.5}、Nを50Å成長したことを除いては実施例1と同様にして、図5に示す構造の試料を作製した。実施例1と同様にしてスペクトルを評価したところ、青い発光は得られたものの、発光強度は実施例1のものに比べて1/10以下であっ

た。

【0040】実施例5

実施例1と同様にして図5に示す該化合物半導体を作製した後、アンモニアと窒素を供給しながら1100℃以上に基板を昇温し、MgをドーブしたGa_{0.5}Nを成長する。こうして作製した該化合物半導体を1気圧の窒素中800℃でアニールし、Mgをドーブした層を低抵抗のp型層とする。こうして、発光波長、発光強度の均一性に優れた発光素子用3-5族化合物半導体エピタキシャル基板が得られる。

【0041】

【発明の効果】本発明により、均一性に極めて優れた3-5族化合物半導体を生産性よく作製することができ、得られた3-5族化合物半導体を用いることにより発光状態の均一な発光素子を作製できるため、本発明はきわめて有用であり工業的価値が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられる反応炉の1例の概略の構造を示す図。

【図2】本発明に用いられる反応炉の1例の概略の構造を示す図。

【図3】本発明に用いられる反応炉の1例の概略の構造を示す図。

【図4】本発明により作製できる3-5族化合物半導体を用いた発光素子の構造の1例を示す図。

【図5】実施例1において作製した3-5族化合物半導体の構造を示す図。

【図6】実施例1において作製した3-5族化合物半導体

のPLスペクトルを示す図。

【図7】実施例4において作製した3-5化合物半導体のPLスペクトルを示す図。

【符号の説明】

- 1... 反応炉
2... 基板
3... サセプタ

* 4... n型層

5... $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 層

6... p型層

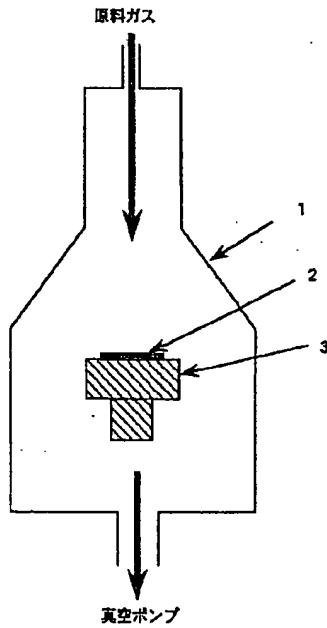
7... サファイア基板

8... バッファ層

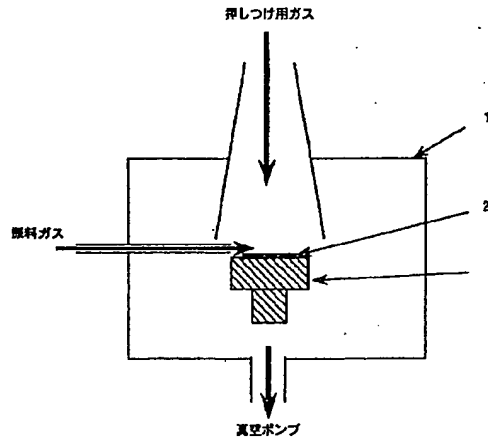
9... GaN層

* 10... $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 層

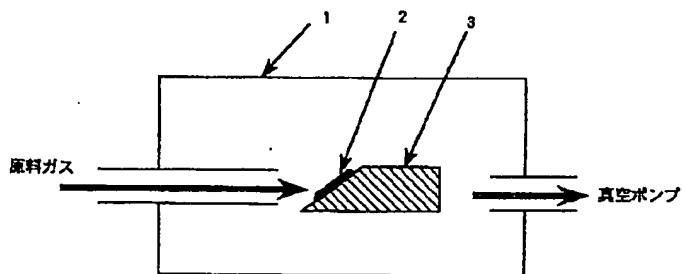
【図1】



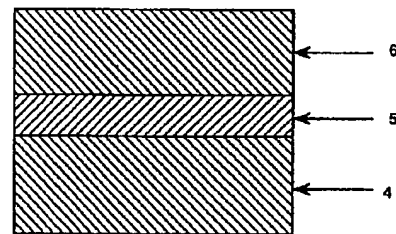
【図2】



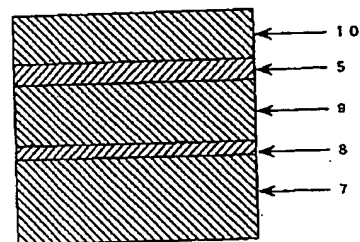
【図3】



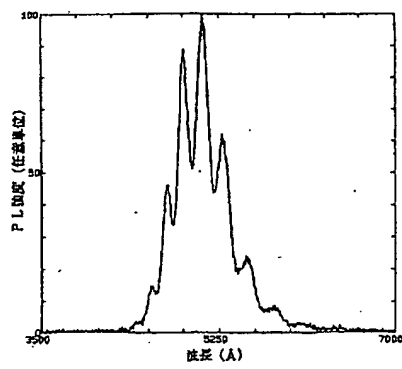
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

